

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



N° 837.599

14

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C 08 L / C 09 D

Mis en lecture le 15-7-1976

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention:

Vu le procès-verbal dressé le 15 janvier 1976 à 15 h 15

au Service de la Propriété Industrielle;

## ARRETE:

Article 1. - Il est délivré à: S.M. FIRGER, O.J. KHENVEN, N.I. SAVITSKAYA, P.M. KUSTOVA, J.N. GRIGORIEVA, L.V. NITSBERG, L.A. BOBINA, N.E. DANJUSHEVSKAYA, O.V. ALEXEEVA, D.S. YAKUBOVICH, J.P. VOROBIEV, N.M. SAVUN, V.M. TKACHENKO, L.M. SKUINSH, Z.K. TOMPSON, A.A. BLAGONRAVOVA, P.M. BOGATYREV, I.A. PRONINA, L.D. ZHIDKOVA, F.N. GVOZDEVA, K.D. ILINA, O.M. BRISKINA, resp.: Pyatitskaya ulitsa 60, kv.1, Moscow, B. Cherkizovskaya ulitsa 5, korpus 1, kv.205, Moscow, ulitsa Vostrukhina 6, korpus 1, kv.15, Moscow, Zhivopismaya ulitsa 12, korpus 2, kv.42, Moscow, ulitsa Podvoiskogo 14/12, kv.40, Moscow, Polesky proezd 8, kv.51, Moscow, ulitsa Pervaya 5, kv.68, Moscow, Dibunovskaya ulitsa 63, kv.32, Leningrad, Menshikovsky prospekt 3, kv.47, Leningrad, Zvonigorodskoe shosse 13, kv.32, Moscow, ulitsa Milashenkova 19, kv.27, Moscow, ulitsa Nezhdanovoi 8/10, kv.57, Moscow, Nalichnaya ulitsa 35, korpus 2, kv.38, Leningrad, ulitsa Tereshkovoi 35B, kv.7, Riga, ulitsa Koskovskaya 258/6, kv.56, Riga, Sirenev bulvar 40, korpus 1, kv.8, Moscow, Strelbischensky pereulok 22a, kv.26, Moscow, ulitsa Derzhavinskaya 12, Klyazma Moskovskoi oblasti, ulitsa Ostryakova 8, kv.17, Moscow, Chistoprudny bulvar, 12, korpus 4, kv.47, Moscow, ulitsa Pivchenkova 10, kv.38, Moscow, prospekt Vernadskogo 38a, kv.75, Moscow (Union des Républiques Socialistes Soviétiques)

repr. par le Bureau Gevers à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Composition à base de polyuréthane pour le revêtement de surfaces,

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurent joints un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, 15 juillet 1976.

PAR DE L'IN SPECIALE:

Le Directeur général,

R. RAUX

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au nom de :

Svetlana Mikhailovna FIRGER, Olga Julianovna KHENVEN, Nina Ivanovna SAVITSKAYA, Faina Matveevna KUSTOVA, Julia Nikolaevna GRIGORIEVA, Leon Velvelevich NITSBERG, Ljudmila Alexandrovna BOBINA, Natalia Efimovna DANJUSHEVSKAYA, Olga Vasilievna ALEXEEVA, Dmitry Semenovitch YAKUBOVICH, Jury Filippovich VOROBIEV, Natella Mironovna SAVUN, Vladimir Mikhailovich TKACHENKO, Leon Martynovich SKUINSH, Zigurd Karlovich TOMPSON, Angelina Arkadievna BLAGONRAVOVA, Petr Mikhailovich BOGATYREV, Inna Alexeevna PRONINA, Ljudmila Dmitrievna ZHIDKOVA, Faina Naumovna GVOZDEVA, Klavdia Dmitrievna ILINA, Olga Moiseevna BRISKINA

pour :

"Composition à base de polyuréthane pour le revêtement de surfaces"

---

La présente invention est relative à des  
revêtements protecteurs et décoratifs, en particulier de surfaces

métalliques, et, plus précisément, à une composition à base de polyuréthane pour le revêtement de surfaces métalliques.

Les compositions précitées sont destinées à la fabrication de couches de fond, d'émaills, de vernis, etc., et peuvent être appliquées sur une surface métallique par étalement, par pulvérisation, par précipitation électrique (principalement par précipitation électrique).

Il est connu que le procédé de précipitation électrique des peintures et des vernis hydrosolubles permet d'obtenir sur des ouvrages électroconducteurs une couche de 20 à 25 microns d'épaisseur. Cette épaisseur des films de peinture et de vernis à base de compositions à base de polyuréthane, alkydo-époxydes, phénol-oléiformes, par exemple, l'aqualit L 40461/M de la Société Stoellack (Autriche), à base de polyesters, alkydo-méla-miniques, comprenant des pigments, des charges, des agents neutralisants, des stabilisateurs, des solvants, n'assure pas des propriétés de protection élevées aux revêtements obtenus par précipitation électrique. La résistance à la corrosion des articles en acier protégés par une couche, appliquée par précipitation électrique dans un brouillard à 5% de NaCl, ne dépasse pas 200 heures. C'est pourquoi, généralement, la couche de revêtement appliquée par précipitation électrique est recouverte d'une ou de deux couches de vernis ou d'émail appliquées par pulvérisation, par procédé électrostatique, etc. Ceci rend sensiblement plus coûteux le procédé et réduit à néant tous les avantages d'un revêtement mono-couche obtenu par précipitation électrique.

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients précités.

Conformément à ce but, on s'est proposé de modifier la composition d'une résine à base de polyuréthane et de choisir une composition de revêtement qui permettrait même d'élever

l'ensemble des propriétés protectrices.

La solution consiste à mettre au point une composition de peinture comprenant une résine de polyuréthane hydro-soluble, des pigments, des agents neutralisants, des charges, des stabilisateurs, des solvants, la résine de polyuréthane contenant selon l'invention de l'isocyanate partiellement bloqué de la formule suivante :

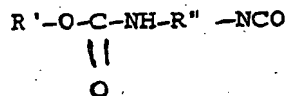


où R' représente un reste d'aryle, d'alcoyle ou d'alcoylène, et R'' représente un radical aromatique, aliphatique, hydro-aromatique, ou arylaliphatique.

Conformément à l'invention, la composition renferme les éléments suivants, en % en poids :

1. Résine de polyuréthane hydrosoluble	9,2 à 17,9
2. Pigments	0,17 à 1,9
3. Charges	1,08 à 2,84
4. Solvants	0,415 à 3,27
5. Stabilisants	0,04 à 0,48
6. Agents neutralisants	0,90 à 1,42
7. Eau distillée	le reste

La résine de polyuréthane hydrosoluble est obtenue en faisant agir un oligo-ester hydroxylé ou un oligo-éther-uréthane sur un isocyanate partiellement bloqué de la formule générale



où R'' représente un reste d'aryle, d'alcoyle ou d'alcoylène, et R' représente un radical aromatique, aliphatique, hydro-aromatique, ou arylaliphatique.

La résine de polyuréthane hydrosoluble peut aussi être obtenue par interaction entre un oligo-ester-uréthane et

un mélange d'isocyanate partiellement bloqué cité ci-dessus et de diis cyanate.

Les oligo-esters précités sont des produits de polycondensation d'alcools polyatomiques et d'acides polybasiques modifiés par des huiles, des acides gras d'huiles et des acides gras synthétiques.

Pour la synthèse de la résine, on peut utiliser diverses huiles végétales, notamment de lin, de soja, de tournesol, de ricin déshydratée, etc. Parmi les alcools polyatomiques on peut employer du triméthylolpropane, de la glycérine, du triméthyloléthane, de la penta-érythrite, de la dipenta-érythrite, de la sorbite, de la xylite, etc.

Comme acide polybasique et son anhydride, on peut utiliser des acides phtalique, isophtalique, adipique, sébacique, succinique, maléique, etc. Parmi les isocyanates, on peut employer du 1-carbophénoxyaminohexyl-6-isocyanate, du 4-carbophénoxyaminotolyl-2-isocyanate, du 1-carbobutoxyaminohexyl-6-isocyanate, du 4-carbobutoxyaminotolyl-2-isocyanate, du 4-carballyloxyaminotolyl-2-isocyanate, du 6-carballyloxyaminohexyl-1-isocyanate, un produit d'interaction de 2,4-toluylènediisocyanate ou d'un mélange d'isomères de 2,4-et de 2,6-toluylène-diisocyanate avec de l'ester diallylique du triméthylolpropane.

A titre d'agents de "blocage" pour obtenir des isocyanates "bloqués", on peut utiliser un alcool monofonctionnel quelconque, tel que de l'alcool butylique, phénylique, propylique, isopropylique, éthylique, etc, un ester diallylique de triméthylolpropane ou de triméthyloléthane, un ester diallylique de la glycérine.

Le durcissement de la résine de polyuréthane s'effectue à une température de 120 à 200°C. Il se produit, alors,

une dissociation thermique de l'isocyanate partiellement "bloqué"  $\text{NCO-R}-\text{NHCOO-R'}$  avec dégagement de  $\text{R'}$ , l'agent de blocage. Les groupements isocyanate alors formés réagissent avec les groupements hydroxyle libres avec obtention de systèmes tridimensionnels réticulés. En outre, il se produit une polymérisation des liaisons doubles de l'oligo-ester et une polymérisation et une copolymérisation des liaisons doubles de l'agent de blocage. Ces processus assurent des propriétés de protection élevées du revêtement. Il est préférable d'appliquer la résine de polyuréthane par un procédé de précipitation électrique.

A titre de pigments, on utilise :

1) De la poudre d'aluminium à pouvoir couvrant de 7000 à 20.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , préalablement traitée par de l'acide stéarique;

2) Du silicochromate ayant une teneur non supérieure à 0,2% en sels hydrosolubles et traité par des amines pour augmenter la stabilité de la composition;

3) Du pigment d'oxyde de fer rouge-brun.

Comme charge, on emploie du dioxyde de titane, du microtalc dont les particules ont une dimension de 5 à 10 microns.

Comme solvants, on utilise généralement des solvants miscibles à l'eau en toute proportion (alcools, cellosolves).

A titre de stabilisateurs on emploie :

1) du 2,6-diisobutyl-4-méthylphénol (ionol);

2) des alcools supérieurs comprenant 6 à 10 atomes de

C.

Comme agents neutralisants, on utilise de l'ammoniac, des amines (tels que la triéthylamine, la triéthanolamine, etc), des alcalis.

L'application de la composition décrite ci-dessus permet d'atteindre des propriétés protectrices, décoratives et physico-colloïdales élevées des revêtements.



Diverses variantes de cette composition sont possibles en fonction de son application concrète. Ainsi, par exemple, pour l'utilisation comme émail, on prend une composition ayant les éléments suivants (en % en poids) :

1. Résine de polyuréthane hydrosoluble contenant de l'isocyanate partiellement bloqué de structure

$R' - OUCHN - R'' - NCO$  17,4 à 17,9

2. Pâte de silicochromate de

plomb 0,17 à 0,20

3. Poudre d'aluminium préalablement

traitée par de l'acide stéarique 1,35 à 1,55

4. Solvants 2,19 à 2,33

5. Alcools supérieurs en

$C_6 - C_{10}$  0,37 à 0,4

6. Agent neutralisant 1,04 à 1,09

7. Eau le reste

Les avantages de cette composition sont les hautes propriétés de protection des revêtements à base de celle-ci, dont est l'effet d'aluminium/élevé sur la surface des ouvrages d'acier et phosphatés (un éclat de 75% d'après un luminancemètre photo-électrique).

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description, qui va suivre, des exemples d'obtention des compositions et de leurs essais. Les constituants sont indiqués en % en poids.

Exemple 1.

Résine de polyuréthane hydrosoluble, dans laquelle l'isocyanate partiellement bloqué, notamment le 4,6-carballyloxyaminotolyl-2-isocyanate est un produit de l'interaction de 1 mole d'alcool allylique et de 1 mole du mélange d'isomères de



et de 2,6-toluylène-diisocyanate  
2,4-toluylène-diisocyanate/ (en proportion de 65/35)..... 17,9

Pâte de silicochromate de plomb..... 0,17  
Poudre d'aluminium traitée par de  
l'acide stéarique..... 1,35  
Alcool isopropylique..... 1,55  
Éthylcellosolve..... 0,64  
Alcools supérieurs en  $C_6-C_{10}$ ..... 0,37  
Triéthylamine..... 1,04  
Eau distillée..... le res

La composition de peinture et de vernis mention-  
née est obtenue de la manière suivante :

On mélange 100 g de résine de polyuréthane,  
7,5 g de poudre d'aluminium préalablement traitée par de l'acide  
stéarique (de 2 à 3% en poids de la poudre d'aluminium), 0,94 g  
de silicochromate de plomb trituré avec la résine de polyuré-  
thane en proportion de 1/1, 8,6 g d'alcool isopropylique, 3,5 g  
d'éthylcellosolve et 1,03 g d'alcools supérieurs en  $C_6-C_{10}$  dans  
un agitateur à grande vitesse pendant 30 min., on neutralise  
ensuite avec 5,84 g de triéthylamine et on additionne de l'eau  
distillée jusqu'à une concentration de 12 à 15% de la solution  
aqueuse. La composition obtenue est utilisée comme émail pour le  
revêtement de surfaces métalliques et elle est appliquée par un  
procédé de précipitation électrique.

La tension de service est de 60 à 80 V pour les  
articles d'acier et de 50 à 100 V pour l'acier phosphaté et les  
articles d'aluminium.

La durée de l'application est de 90 sec., l'épais-  
seur de la couche est de 25 à 30 microns. On observe alors sur  
la surface un effet d'aluminium élevé.

Dans l'exemple 1 la résine de polyuréthane hydro-

soluble est obtenue de la manière suivante :

On charge dans un réacteur 79,8 parti s en poids d'huiles de soja et de 0,08 parti en poids d'une solution aqueuse à 50% de soude caustique, et on chauffe dans un courant de gaz carbonique jusqu'à 245°C. A cette température on charge 25,7 parties en poids de penta-érythrite et on maintient la masse réactionnelle jusqu'à la transestérification complète. Ensuite on ajoute encore 6,62 parties en poids de penta-érythrite à une température de 245°C, on maintient cette température pendant 10 minutes et on refroidit jusqu'à 180°C. A cette température, on charge 24,5 parties en poids d'anhydride phtalique, on chauffe la masse réactionnelle jusqu'à 200°C et on maintient cette température jusqu'à un indice d'acidité non supérieur à 10 mg de KOH/g. On baisse ensuite la température jusqu'à 140°C, on charge 32,6 parties en poids d'anhydride phtalique et on maintient

cette température jusqu'à un indice d'acidité constant (composant A). Ensuite, 166 parties en poids du constituant A sont traitées à une température de 60 à 85°C par 60,6 parties en poids de 4,6-carballyloxyaminotolyl-2-isocyanate et on maintient la masse réactionnelle jusqu'à la disparition complète des groupements isocyanates déterminés par un procédé de spectroscopie IR. Ensuite, la masse est diluée dans 40 parties en poids de butylcellosolve et dans 12,3 g d'alcool diacétonique, on introduit à 70°C 3,06 parties en poids de 2,6-diisobutyl-4-méthylphénol sous forme de solution à 25% dans le butylcellosolve et on maintient à une température de 70°C durant 30 à 40 min.

Exemple 2.

% en poids

Résine de polyuréthane hydrosoluble  
dans laquelle l'isocyanate partiellement bloqué

est un produit de l'interaction de 1 mole

2,4-tolylènediisocyanate et de 1 mole d'ester

diallylique de triméthylpropane 17,4

Pâte de silicochrome de plomb 0,20

Poudre d'aluminium traitée par de l'acide  
stéarique 1,55

Alcool isopropylique 1,65

Ethylcellosolve 0,68

Alcools supérieurs en  $C_6-C_{10}$  0,4

Triéthylamine 1,09

Eau distillée le reste

Dans l'exemple 2 la résine de polyuréthane hydrosoluble est obtenue de la manière suivante :

142 g de résine (constituant A) d'après l'exemple 1 sont chauffés jusqu'à 60 à 65°C et à cette température on admet pendant 30 min. 89,3 g de produit de l'interaction de 1 mole de 2,4-tolylènediisocyanate avec 1 mole d'ester diallylique de triméthylolpropane. La masse réactionnelle est maintenue à une température de 60 à 85°C jusqu'à la disparition complète des groupements isocyanate déterminés par spectroscopie IR et on dilue dans 12,5 g d'alcool diacétonique et dans le butylcellosolve jusqu'à une concentration de 75%, ensuite on introduit 3,1 g d'une solution à 25% de 2,6-diisobutyl-4-méthylphénol dans le butylcellosolve et on maintient à une température de 70°C pendant 30 à 40 min.

Pour préparer la résine de polyuréthane comme dans les exemples 1 et 2, on peut aussi utiliser les isocyanates "bloqués" suivants : le produit de l'interaction (adduct) de l'alcool allylique avec le 3-isocyanatométhyl-3,5,5<sup>1</sup>-triméthylcyclohexylisocyanate (avec l'isophoronediiisocyanate) cyclo-aliphatique, l'adduct de l'alcool allylique et du 1,6-hexaméthylènediisocyanate, l'adduct de l'alcool allylique et du 4,4<sup>1</sup>-diphénylméthane-

diisocyanate, l'adduct de l'ester monométhacrylique d l'éthylène - glycol et du mélange d'isomères de 2,4-toluylènediisocyanate et de 2,6-toluylènediisocyanate (en proportion de 65/35 ou de 80/20) .

La composition de la peinture selon l'exemple 2 est obtenue et utilisée d'une manière analogue à celle de l'exemple 1.

Les caractéristiques comparatives des propriétés des revêtements (couche de 20 microns d'épaisseur) sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1.

Composition de la peinture et du vernis	Résistance à l'action des sels (brouillard à 5% de NaCl )	Effet d'aluminium, %	Adhésion, point	Résistance au choc, kg.cm	Elasticité selon Eriksen, mm
Exemple 1	240	72 à 75	1	50	6
Exemple 2	240	70 à 72	1	50	6
Aqualite* L 40461/M	200	72 à 75	1	50	6

\* L'Aqualite connue L 40461/M est fabriquée par la Société Stoellack (Autriche) à base de coordinat butyrique Resydrol 108 F.

Le tableau montre que la composition de la peinture et du vernis, selon les exemples 1 et 2, dépasse en ce qui concerne la résistance à l'action des sels l'Aqualite connue L 40461/M. Exemple 3.

en % en poids

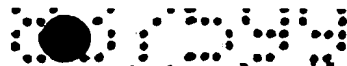
Résine de polyuréthane hydrosoluble dans laquelle l'isocyanate partiellement bloqué, notamment du 4-carbobutoxyaminotolyl-2-isocyanate dans du toluylènediisocyanate, est un produit de l'interaction de l'alcool n-butylique avec le mélange d'isomères de 2,4-et de 2,6-toluylène-diisocyanate (65/35) ..... 9,5

Silicochrome de plomb préalablement traité par de	
la triéthylamine.....	1,9
Dioxyde de titane.....	2,84
2,6-diisobutyl-4-méthylphénol (ionol).....	0,04
Butylcellosolve.....	0,42
Triéthylamine.....	0,44
Triéthanolamine.....	0,98
Eau distillée.....	le reste

La composition de peinture et de vernis, indiquée ci-dessus, est obtenue de la manière suivante.

On triture 100 g de résine de polyuréthane dans un trituteur à 3 cylindres avec un mélange de pigments, constitué de 30 g de dioxyde de titane, de 20 g de silicochrome de plomb, et de 0,45 g de solution d'ionol dans 4,5g de butylcellosolve. Le degré de broyage est de 20 unités Kline. Ensuite, la composition de peinture et de vernis est neutralisée par un mélange de triéthylamine et de triéthanolamine dans une proportion de 2/1, en partant de 24,2 g d'agent neutralisant pour 250 g de pâte. Après la neutralisation, la pâte est diluée avec l'eau distillée jusqu'à une concentration de la solution aqueuse de 10 à 12%. La composition obtenue est utilisée à titre de couche de fond passivante pour les revêtements des surfaces métalliques et elle est appliquée par un procédé de précipitation électrique.

La tension de service est de 100 à 140 V pour les articles en acier et de 120 à 160 V pour les ouvrages en aluminium et en alliages légers. La durée de l'application est de 90 sec. L'épaisseur de la couche est comprise entre 20 et 30 microns. La température de séchage est de 120 à 220°C, pendant 4 heures à 120°C et 20 min à 220°C.



A titre de pigment passivant, on utilise du silico-chromate d plomb présentant une solubilité limitée (0,1 à 0,2 g/l) et traité par de la triéthylamine, ce qui assure une stabilité plus élevée du système et sa compatibilité avec l'eau.

La résine selon l'exemple 3 est obtenue de la manière suivante.

On charge dans un récipient de réaction 261 parties en poids d'huile de soja, on chauffe dans un courant de gaz carbonique jusqu'à 200°C, on introduit 0,16 partie en poids de catalyseur PbO et on continue à chauffer jusqu'à 245°C. A cette température, on charge 84,2 parties en poids de penta-érythrite et on maintient la masse réactionnelle jusqu'à la transestérification complète. Ensuite, on charge 21,4 parties en poids de penta-érythrite à 245°C, on maintient de 10 à 30 min. à cette température et on refroidit jusqu'à 180°C. A 180°C on charge 91,9 parties en poids d'anhydride phthalique, on chauffe la masse réactionnelle jusqu'à 200°C et on maintient à cette température jusqu'à un indice d'acidité de 9 à 15 mg de KOH/g. On baisse la température jusqu'à 140°C, on charge encore 81,6 parties en poids d'anhydride phthalique et on maintient à cette température jusqu'à un indice d'acidité constant compris entre 65 et 75 mg de KOH/g. La température de la masse réactionnelle est réduite jusqu'à 60°C et durant 60 min on admet un mélange de 33,3 parties en poids de 2,4-et 2,6-toluy-lène-diisocyanate (65/35) et de 124,7 parties en poids de 4-carbobutoxyaminotolyl-2-isocyanate. On maintient la masse à une température de 60 à 85°C jusqu'à la disparition complète des groupements isocyanate (déterminés par spectroscopie IR), on dissout ensuite dans 194,7 parties en poids de butylcellosolve. Ensuite, on introduit à 70°C 1,86 partie en poids de

2,6-diisobutyl-4-méthylphénol sous forme de sa solution à 25% dans le butylcellosolve et on maintient le tout à 70°C durant 30 à 40 min.

Exemple 4.

	en % en poids
Résine de polyuréthane hydrosoluble dans laquelle l'isocyanate partiellement bloqué, le 4,6-carbobutoxyaminotolyl-2-isocyanate, est un produit d'interaction de l'alcool n-butylique et du mélange d'isomères de 2,4 et 2,6-toluyène-diisocyanate (65/35)	9,2
Silicochromate de plomb	1,8
Dioxyde de titane	2,64
2,6-diisobutyl-4-méthylphénol (ionol)	0,045
Butylcellosolve	0,415
Triéthylamine	0,48
Triéthanolamine	0,94
Eau distillée	le reste

La résine de polyuréthane hydrosoluble, selon l'exemple 4, est obtenue de la manière suivante.

On charge dans un réacteur 723g d'huile de lin, 0,7 g de solution aqueuse à 50% de soude caustique et on chauffe jusqu'à 245°C dans un courant de gaz carbonique. A une température de 245°C on admet 235,2 g de penta-érythrite. Ensuite la masse réactionnelle est maintenue jusqu'à la transestérification complète. Après cela on admet encore 58,8 g de penta-érythrite, la masse réactionnelle étant maintenue à 245°C durant 10 à 30 min. La température du réacteur réduite à 180°C, on charge 224,3 g d'anhydride phtalique et on effectue la réaction de polyesterification à une température de 180 à 200°C jusqu'à un indice



d'acidité de 7 à 15 mg de KOH/g. Ensuite, la masse réactionnelle est refroidie jusqu'à 140°C, on charge 258,7 g d'anhydride phtalique et à une température de 140°C on maintient pendant 3 à 5 heures jusqu'à un indice d'acidité constant. 53,5 g de la résine précitée sont traités par 15,74 g de 4,6-carbobutoxyaminotolyl-2-isocyanate à une température de 60 à 85°C jusqu'à la disparition complète des groupements isocyanate (déterminés par spectroscopie IR). On dilue au butylcellosolve jusqu'à une teneur de 75% en produit principal et à une température de 70 à 80°C on additionne 0,43 g de stabilisateur de 2,6-diisobutyl-4-méthylphénol, en maintenant ultérieurement cette température durant 30 à 40 minutes.

Pour préparer la résine de polyuréthane selon les exemples 3 et 4, on peut employer les isocyanates "bloqués" suivants : l'adduct de phénol et de 2,4-toluylènediisocyanate, l'adduct de l'alcool propylique et de 2,4-toluylènediisocyanate, l'adduct de l'alcool hexylique et de 2,4-toluylènediisocyanate, l'adduct de p-nitrophénol ou de o-nitrophénol et de 2,4-toluylènediisocyanate, l'adduct d'alcool n-butylique et d'hexaméthylènediisocyanate, l'adduct d'alcool butylique et d'isophoronediiisocyanate, l'adduct d'alcool propylique et de 4,4<sup>1</sup>-diphénylméthanediiisocyanate.

La composition de peinture et de vernis selon l'exemple 4 est obtenue et utilisée de manière analogue à celle de l'exemple 3.

Les caractéristiques comparatives des propriétés des revêtements (couche de 20 microns d'épaisseur) sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2.

Propriétés des revêtements	Couche de fond passivante d'après les exemples 3,4	Couche de fond hydrosoluble à base de phénol et d'huile appliquée par précipitation électrique	Couche de fond hydrosoluble à base de phénol et d'huile appliquée par pulvérisation
Résistance dans une solution à 3% de NaCl, heures	960 à 800 (respectivement)	250	240
Résistance au choc de la couche, kgf.cm	50	50	50
Elasticité Erichsen, mm	3	3	3
Adhésion, points	1	1	1

Comme le montre le tableau 2 ci-dessus, la résistance à la corrosion de la couche de fond passivante d'après les exemples 3 et 4, appliquée par précipitation électrique, est notablement plus élevée que celle d'une couche de fond à base de phénol et d'huile appliquée aussi bien par précipitation électrique que par pulvérisation. Après 960 h. d'essai, les revêtements d'après les exemples 3,4 possèdent encore une résistance assez élevée de la couche ( $R^* = 1.10^6$  ohms), tandis que le potentiel du métal sous la couche a une valeur  $\varphi = 200$  mV ce qui signifie une profonde passivation du métal.

\* La résistance de la couche sèche est évaluée par un schéma en pont en courant alternatif.

Exemple 5.

en % n poids

Résine de polyuréthane hydrosoluble  
dans laquelle l'isocyanate partiellement bloqué,



1 4-carbophénoxyaminotolyl-2-isocyanat , est un produit d'interaction de 1 mol de 2,4-toluyène-diisocyanate et de 1 mole de phénol..... 11,0

Dioxyde de titane..... 1,55

Microtalc..... 1,15

Pigment d'oxyde de fer rouge-brun..... 0,6

Silicochromate de plomb..... 0,6

2,6-diisobutyl-4-méthylphénoï (ionol) ..... 0,48

Alcool diacétonique..... 3,27

Triéthylamine..... 0,95

Eau distillée..... le reste

La composition de peinture et de vernis représentée ci-dessus est obtenue de la manière suivante.

On triture 60 g de résine de polyuréthane dans un tritrateur à 3 cylindres avec un mélange de pigments et de charges constitué de 3 g de silicochromate de plomb, de 8 g de dioxyde de titane, de 3 g de pigment d'oxyde de fer rouge-brun, de 6 g de microtalc, de 2,4 g de solution d'ionol dans 17,6 g d'alcool diacétonique. Le degré de trituration est de 20 unités Kline. Ensuite, la composition de peinture et de vernis est neutralisée avec 5,0 g de triéthylamine. Après la neutralisation, la pâte est diluée à l'eau distillée jusqu'à une concentration de 12 à 15% dans la solution aqueuse.

La composition obtenue est utilisée comme couche de fond à fort pouvoir diffusant et à propriétés de protection élevées pour les revêtements des articles métalliques profilés et elle est appliquée par un procédé de précipitation électrique.

La tension de service est de 160 à 200 V pour les

articles en acier et de 180 à 220 V pour l'acier phosphaté.

La durée de l'application est de 120 sec. l'épaisseur de la couche est comprise entre 20 et 25 microns. Le pouvoir diffusant d'après la méthode Fiat est de 13 à 14 cm.

La résine de polyuréthane hydrosoluble de l'exemple 5 est obtenue de la manière suivante.

On charge 202,7 g d'huile de lin dans un ballon de réaction et dans un courant de  $\text{CO}_2$  on chauffe jusqu'à 200°C. A cette température, on introduit, en mélangeant, 0,11 g de  $\text{PbO}$  et on chauffe la masse réactionnelle jusqu'à 245°C. Ensuite, on introduit, par petites portions, 63,3 g de penta-érythrite et on maintient la masse à 245°C jusqu'à la transestérification complète. Après cela, on baisse la température jusqu'à 220°C, on charge 16,2 g de penta-érythrite, on maintient la température 30 min, on refroidit jusqu'à 180°C et on charge encore 70,5 g d'anhydride phtalique.

On porte la température jusqu'à 200°C et on maintient la masse réactionnelle jusqu'à un indice d'acidité  $\leq$  10 mg de  $\text{KOH/g}$ . Ensuite, la masse réactionnelle étant refroidie jusqu'à 140°C, on charge 55,7 g d'anhydride phtalique et on maintient la température jusqu'à un indice d'acidité constant.

Ensuite, on baisse la température jusqu'à 60°C et on charge 146,2 g de 4-carbophénoxyaminotolyl-2-isocyanate. La masse est maintenue à une température de 60 à 85°C jusqu'à la disparition complète des groupements  $\text{NCO}$ , déterminés par spectrométrie IR, après cela on dissout dans 210 g d'alcool diacétonique à une température de 50 à 60°C. Ensuite on introduit 2,4 g de stabilisateur de 2,6-diisobutylphénol et on agite pendant 30 à 40 min à une température de 70 à 75°C.

Exemple 6.

Résine de polyuréthane hydrosoluble  
 dans laquelle l'isocyanate partiellement bloqué,  
 à savoir le 4,6-carballyloxyaminotolyl-2-isocyanate,  
 est un produit de l'interaction de 1 mole du mélange  
 d'isomères de 2,4-toluylène-diisocyanate et de  
 2,6-toluylènediisocyanate (65/35) avec 1 mole  
 d'alcool allylique..... 11,0  
 Dioxyde de titane..... 2,7  
 Pigment d'oxyde de fer rouge-brun..... 0,6  
 Silicochromate de plomb..... 0,6  
 2,6-diisobutyl-4-méthylphénol..... 0,48  
 Alcool diacétonique..... 3,27  
 Triéthylamine..... 0,95  
 Eau distillée..... le reste

Selon l'exemple 6, la résine est obtenue de la manière suivante. On charge 154,6 g d'huile de tournesol dans un réacteur, 155 g d'une solution à 50% de soude caustique et on chauffe dans un courant de gaz carbonique jusqu'à 245°C. A cette température on charge 49,8 g de penta-érythrite et on maintient jusqu'à la transestérification complète.

Ensuite on charge encore 12,8 g de penta-érythrite et on maintient le tout à une température de 240 à 245°C durant 10 à 30 min.

A la température de 140°C, on charge 47,4 g d'anhydride phtalique et on mène la polycondensation à 180°C jusqu'à un indice d'acidité de l'ordre de 7 à 15 mg de KOH/g.

Ensuite, à une température de 130 à 140°C on charge 63,3 g d'anhydride phtalique et on effectue l'estérification à 130 - 145°C jusqu'à un indice d'acidité constant (Constituant A)

On fait agir 119 g du constituant A sur 45,5 g de 4,6-carballyloxyaminotolyl-2-isocyanate à une température de 60 à 85°C jusqu'à la disparition complète des groupements isocyanate déterminés par spectroscopie IR. La résine finie est dissoute dans 62 g d'alcool diacétonique et on additionne 2,4 g de 2,6-diisobutyl-4-méthylphénol, en maintenant ensuite le tout pendant 30 à 40 min à une température de 70 à 90°C.

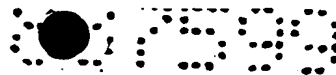
La composition de peinture et de vernis selon l'exemple 6 est obtenue et utilisée d'une manière analogue à la composition obtenue dans l'exemple 5.

Exemple 7.

	en % en poids
Résine de polyuréthane hydrosoluble dans laquelle l'isocyanate partiellement bloqué, à savoir le 6-carballyloxyaminohexyl-1-isocyanate, est un produit d'interaction de 1 mole de 1,6-hexaméthylènediisocyanate avec 1 mole d'alcool allylique.....	10,8
Dioxyde de titane.....	1,44
Microtalc .....	1,08
Pigment d'oxyde de fer rouge-brun.....	0,54
Silicochromate de plomb.....	0,54
2,6-diisobutyl-4-méthylphénol (ionol).....	0,43
Alcool diacétonique.....	3,18
Triéthylamine.....	0,90
Eau distillée.....	le reste

Dans l'exemple 7 la résine de polyuréthane hydrosoluble est obtenue de la manière suivante.

On charge dans un réacteur pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un tube pour l'alimentation en gaz carbonique,



1659 g d'huile de coton et 1,66 g d'une solution de soude caustique à 50%. La masse est chauffée jusqu'à 245°C et à cette température on admet 534 g de penta-érythrite avec maintien subséquent de la température, jusqu'à la transestérification complète. Puis on charge encore 138 g de penta-érythrite et on maintient à une température de 245°C pendant 10 à 30 min. Après cela, la température de la masse réactionnelle est réduite jusqu'à 180°C, on charge 508,2 g d'anhydride phthalique et on effectue la polyestérification à une température de 180 à 200°C jusqu'à un indice d'acidité de 8 à 12 mg de KOH/g.

On baisse ensuite la température dans le réacteur jusqu'à 140°C et on admet encore 679 g d'anhydride phthalique. On maintient cette température jusqu'à un indice d'acidité constant.

On soumet 1210 g de la résine décrite ci-dessus à un traitement par 487 g de 6-carballyloxyaminohexyl-1-isocyanate à une température de 60 à 85°C jusqu'à disparition complète des groupements isocyanate (le contrôle de la réaction s'effectue par spectroscopie IR). La résine finie est dissoute dans de l'alcool diacétonique jusqu'à une concentration de 75% et on additionne 24,5 g de stabilisateur de 2,6-diisobutyl-4-méthylphénol avec maintien ultérieur à 70 ou 80°C pendant 30 à 40 min.

La composition de peinture et de vernis selon l'exemple 7 est obtenue et utilisée de manière analogue à la composition de l'exemple 5.

#### Exemple 8

en % en poids

Résine de polyuréthane hydrosoluble dans laquelle l'isocyanat partiellement bloqué est un produit de l'interaction de 1 mole de 2,4-toluylène-diisocyanate avec 1 mole d'alcool n-butylique

837599

(le 4-carbobutoxyaminotolyl-2-isocyanate) .....	11,0
Dioxyde de titane.....	2,7
Silicochromate de plomb.....	0,6
Pigment d'oxyde de fer rouge-brun.....	0,6
2,6-diisobutyl-4-méthylphénol (ionol).....	0,48
Alcool diacétonique.....	3,27
Triéthylamine.....	0,95
Eau distillée.....	le reste

Dans l'exemple 8, la résine de polyuréthane de peinture et de vernis hydrosoluble est obtenue de la manière suivante : on fait agir 836 g du constituant A selon l'exemple 1 sur 322 g de 4-carbobutoxyaminotolyl-2-isocyanate à une température de 60 à 85°C jusqu'à la disparition complète des groupements isocyanate (déterminés par spectroscopie IR). Après cela on dilue dans de l'alcool diacétonique jusqu'à une concentration de 70 à 72% et on introduit 16,7 g de stabilisateur de 2,6-diisobutyl-4-méthylphénol sous forme d'une solution à 25% dans l'alcool diacétonique.

La composition de peinture et de vernis de l'exemple 8 est préparée de manière analogue à la composition obtenue selon l'exemple 5.

Pour préparer la résine de polyuréthane comme dans les exemples 5, 6, 7, 8, on peut utiliser les isocyanates "bloqués" suivants : l'adduct d'ester monométhacrylique d'éthylène-glycol et de 2,4-toluylnediisocyanate, l'adduct d'ester monométhacrylique de glycérine et de 2,4-toluylnediisocyanate, l'adduct de p-nitrophénol et de 2,4-toluylnediisocyanate, l'adduct d'alcool propylique ou hexylique et de 2-4-toluylnediisocyanate ou de mélange d'isomères de 2,4- et 2,6-toluylnediisocyanate (en proportion de 65/35 ou de 80/20), l'adduct d'alcool allylique et d'isophoronediiisocyanate, l'adduct d'alcool allylique



et de 4,4<sup>1</sup>-diphénylméthanediisocyanate.

Les caractéristiques comparatives des propriétés des revêtements (couche de 20 microns d'épaisseur) sont résumées dans le tableau 3.

Propriétés des revêtements	Tableau 3.	
	Couche de fond obtenue selon les exemples 5, 6, 7, 8	Couche de fond hydrosoluble à base de phénol et d'huile
Résistance à la corrosion dans un brouillard à 5% de NaCl, heures	300 à 500	240
Résistance au choc de la couche, kgf.cm	50	50
Elasticité Eriksen, mm	3	3
Adhésion, points	1	1
Pouvoir diffusant	13 à 14	12

Sur le tableau ci-dessus on voit que la résistance à la corrosion et le pouvoir diffusant des couches de fond, selon les exemples 5, 6, 7, 8, appliquées par un procédé de précipitation électrique, sont beaucoup plus élevés que les mêmes indices des couches de fond à base de phénol et d'huile.

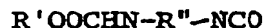
Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

#### REVENDEICATIONS.

1. Composition à base de polyuréthane pour le revêtement de surfaces métalliques, comprenant une résine de polyuréthane hydrosoluble, des pigments, des charges, des solvants, des agents neutralisants et un stabilisateur, caractérisée en ce



que la résine de polyuréthane comprend un isocyanate partiellement "bloqué" de la formule suivante :



où R' représente un reste d'alcoyle, d'aryle ou d'alcoylène, et

R'' représente un radical aromatique, aliphatique, hydro-aromatique, et arylaliphatique.

2. Composition à base de polyuréthane selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient les constituants suivants, en % en poids :

Résine de polyuréthane	9,2 à 17,9
Pigment	0,17 à 1,9
Charge	1,08 à 2,84
Solvant	0,415 à 3,27
Stabilisateur	0,04 à 0,48
Agent neutralisant	0,90 à 1,42
Eau distillée	le reste
	ou l'autre des

3. Composition de polyuréthane selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient les constituants suivants, en % en poids :

Résine de polyuréthane dans laquelle l'isocyanate partiellement bloqué correspond à la formule $R'OOCHN-R''-NCO$ où R' représente un reste d'alcoylène, et R'' représente un radical aromatique, aliphatique, hydro-aromatique ou arylaliphatique,	17,4 à 17,9
Poudre d'aluminium traitée par de l'acide stéarique (pigment)	1,35 à 1,55
Silicochromate de plomb (pigment)	0,17 à 0,20
Alcool isopropylique/éthylcellosolve, dans une proportion de 7/3 (solvant)	2,19 à 2,33
Alcools supérieurs en $C_6-C_{10}$	0,37 à 0,4



Triéthylamine (agent neutralisant)	1,04 à 1,09
Eau distillé	le reste

4. Composition de polyuréthane selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient les constituants suivants, en % en poids :

Résine de polyuréthane dans laquelle l'isocyanate partiellement "bloqué" répond à la formule $R'-OOCNHR''NCO$ , où $R'$ représente un reste d'alcyle ou d'aryle, et $R''$ représente un radical aromatique, aliphatique, hydroaromatique ou arylaliphatique,	9,2 à 9,50
Silicochromate de plomb (pigment)	1,8 à 1,90
Dioxyde de titane (charge)	2,64 à 2,84
Butylcellosolve (solvant)	0,415 à 0,420
2,6-diisobutyl-4-méthylphénol (stabilisateur)	0,040 à 0,045
Triéthylamine (neutralisant)	0,44 à 0,48
Triéthanolamine (neutralisant)	0,98 à 0,94
Eau distillée	le reste

5. Composition de polyuréthane selon la revendication 4, dans laquelle on utilise, à titre de pigment, du silicochromate de plomb à faible solubilité (0,1 à 0,2 g/l) et préalablement traité par une triéthylamine, de la composition suivante, en % en poids :

$SiO_2$	44,0
$PbO$	47,5
$CrO_3$	8,5

6. Composition de polyuréthane selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient les constituants suivants, en % en poids :

Résine de polyuréthane dans laquelle l'isocyanate partiel-

lement bloqué correspond à la formul  $R'OCHN-R''-NCO$

où R' représente un reste d'alcoylène, d'alcoyle

ou d'aryle, et R'' représente un radical aromatique,

aliphatique, hydro-aromatique ou arylaliphatique 10,8 à 11,0

Silicochromate de plomb (pigment) 0,54 à 0,6

Oxyde de fer rouge-brun (pigment) 0,54 à 0,60

Dioxyde de titane (charge) 1,44 à 1,55

Microtalc (charge) 1,08 à 1,25

Alcool diacétonique (solvant) 3,18 à 3,27

2,6-diisobutyl-4-méthylphénol (stabilisateur) 0,43 à 0,48

Triéthylamine (neutralisant) 0,9 à 0,95

Eau distillée le reste

7. Composition de peinture et de vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient une résine de polyuréthane dans laquelle l'isocyanate partiellement "bloqué" est un produit de l'interaction (adduct) de 1 mole d'alcool allylique et de 1 mole de 2,4-toluylènediisocyanate ou de 1 mole du mélange d'isomères de 2,4- et de 2,6-toluylènediisocyanate, dans une proportion de 65/35 ou 80/20, l'adduct de 1 mole d'ester diallylique de triméthylolpropane et de 1 mole de 2,4-toluylènediisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcool allylique et de 1 mole de 3-isocyanatométhyl-3,5,5'-triméthylcyclo-hexylisocyanate cycloaliphatique, l'adduct de 1 mole d'alcool allylique et de 1 mole de 1,6-hexaméthylènediisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcool allylique et de 1 mole de 4,4'-diphénylméthanediisocyanate, l'adduct de 1 mole d'ester monométhacrylique d'éthylène-glycol et de 1 mole du mélange d'isomères de 2,4- et de 2,6-toluylènediisocyanate (dans une proportion de 65/35 ou 80/20).

8. Composition de peinture et de vernis selon l'une



quelc nque des r vendications 1 à 4, caractérisée en ce qu' elle contient une résin de polyuréthane dans laquelle l'isocyanate partiellement bloqué est l'adduct de 1 mole d'alcool n-butylique et de 1 mole de 2,4-toluylnèdiisocyanate ou de 1 mole du mélange d'isomères de 2,4- et de 2,6-toluylnèdiisocyanat (dans une proportion de 65/35 ou de 80/20), l'adduct de 1 mole de phénol, de p-nitrophénol ou de o-nitrophénol et de 1 mole de 2,4-toluylnèdiisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcool propylique ou hexylique et de 1 mole de 2,4-toluylnèdiisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcool n-butylique et de 1 mole de 1,6-hexaméthylènediisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcool n-butylique et de 1 mole de 3-isocyanatométhyl-3,5,5'-triméthylcyclohexylisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcool propylique ou butylique et de 1 mole de 4,4'-diphénylméthanediisocyanate.

9. Composition de peinture et de vernis selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 6, caractérisée en ce qu'elle contient une résine de polyuréthane dans laquelle l'isocyanate partiellement "bloqué" est l'adduct de 1 mole de phénol ou de p-nitrophénol et de 1 mole de 2,4-toluylnèdiisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcool allylique et de 1 mole de 2,4-toluylnèdiisocyanate ou de 1 mole du mélange d'isomères de 2,4- et de 2,6-toluylnèdiisocyanate, dans une proportion de 65/35 ou de 80/20, l'adduct de 1 mole d'alcool allylique et de 1 mole de 1,6-hexaméthylènediisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcools propylique, butylique ou hexylique et de 1 mole de 2,4-toluylnèdiisocyanate ou de 1 mole du mélange d'isomères de 2,4- et de 2,6-toluylnèdiisocyanate, dans une proportion de 65/35 ou de 80/20, l'adduct de l'ester monométhacrylique de l'éthylène-glycol et de 1 mole de 2,4-toluylnèdiisocyanate, l'adduct de l'ester monométhacrylique de glycérine et de 1 mole de 2,4-toluylnèdiisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcool allyliq

et de 1 mole d' 3-isocyanatométhyl-3,5,5'-triméthylcyclohexylisocyanate, l'adduct de 1 mole d'alcool allylique et de 1 mole de 4,4<sup>I</sup>-diphénylméthane diisocyanate.

10. Composition à bas de polyuréthane pour le revêtement de surfaces, telle que décrite ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

Bruxelles, le 15 janvier 1946.

P.Pon. de Svetlana Mikhailovna FIRGER, Olga Julianovna KHENVEN, Nina Ivanovna SAVITSKAYA, Faina Matveevna KUSTOVA, Julia Nikolaevna GRIGORIEVA, Leon Velzelevich NITSBERG, Ljudmila Alexandrovna BOBINA, Natalia Efimovna DANJUSHEVSKAYA, Olga Vasilievna ALEXEEVA, Dmitry Semenovitch YAKUBOVICH, Jury Filippovich VOROBIEV, Natella Mironovna SAVUN, Vladimir Mikhailovich TKACHENKO, Leon Martynovich SKUINSH, Zigurd Karlovich TOMPSON, Angelina Arkadievna BLAGONRAVOVA, Petr Mikhailovich BOGATYREV, Inna Alexeevna PRONINA, Ljudmila Dmitrievna ZHIDKOVA, Faina Naumovna GVOZDEVA, Klavdia Dmitrievna ILINA, Olga Moiseevna BRISKINA.

P.Pon. de Bureau GEVERS.

